

First Hit**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L8: Entry 1 of 1

File: JPAB

Feb 23, 1999

PUB-NO: JP411049717A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11049717 A

TITLE: PRODUCTION OF 4-OXOISOPHORONE

PUBN-DATE: February 23, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUYAMA, KAZUHARU

MATSUMURA, YASUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON PETROCHEM CO LTD

APPL-NO: JP09221041

APPL-DATE: August 1, 1997

INT-CL (IPC): C07 C 49/603; B01 J 21/18; C07 C 45/34; C07 B 61/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To industrially and advantageously mass-produce the subject compound useful as an intermediate for organic synthesis of vitamin E or a perfume at a low cost without causing problems in disposal of a waste catalyst by oxidizing β -isophorone with oxygen in the presence of amorphous carbon and a nitrogen-containing heterocyclic base.

SOLUTION: (A) β -Isophorone is oxidized with molecular oxygen or an oxygen-containing gas in the presence of (B) amorphous carbon or active carbon in an amount of 0.002-100 pts.wt. based on 100 pts.wt. component A and (C) a nitrogen-containing heterocyclic base (especially pyridine) in an amount of 0.1-1,000 mol based on 100 mol component A in a reactional solvent at 0-200°C under 0.1-10 MPa pressure to produce a reactional mixture containing 4-oxoisophorone, which is then recovered from the mixture by the distillation. Thereby, the objective compound is obtained. At least a part of the recovered reactional solvent can be circulated to the first step.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49717

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 7 C 49/603		C 0 7 C 49/603	
B 0 1 J 21/18		B 0 1 J 21/18	X
C 0 7 C 45/34		C 0 7 C 45/34	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-221041

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月1日

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 須山 和晴

東京都練馬区光が丘5-6-3-803

(72) 発明者 松村 泰男

神奈川県横浜市長区上飯田4663-1-205

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

(54) 【発明の名称】 4-オキシイソホロンの製造法

(57) 【要約】

【課題】 反応溶媒の循環使用が可能であり、廃触媒処理による環境汚染の問題を生じない工業的に有利な4-オキシイソホロンの製造法を提供する。

【解決手段】 β -イソホロンを、無定形炭素および含窒素複素環式塩基の存在下において、酸素または酸素含有ガスを用いて酸化することを特徴とする4-オキシイソホロンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 β -イソホロンを、無定形炭素および含窒素複素環式塩基の存在下において、酸素または酸素含有ガスを用いて酸化することを特徴とする4-オキソイソホロンの製造法。

【請求項2】 次の工程(I)および(II)からなることを特徴とする4-オキソイソホロンの製造法、

工程(I): β -イソホロンを、無定形炭素および含窒素複素環式塩基の存在下において、反応溶媒中で分子状酸素または酸素含有ガスにより酸化し、4-オキソイソホロンを含む反応混合物を得る工程、

工程(II): 前記反応混合物から蒸留により4-オキソイソホロンおよび反応溶媒をそれぞれ回収し、該回収した反応溶媒の少なくとも一部を前記工程(I)に循環する工程。

【請求項3】 前記塩基がピリジンである請求項1または2に記載の4-オキソイソホロンの製造法。

【請求項4】 前記塩基の量が、 β -イソホロン100モルに対して0.1~1,000モルである請求項1または2に記載の4-オキソイソホロンの製造法。

【請求項5】 前記無定形炭素好ましくは活性炭の比表面積が、30~2,000 m^2/g である請求項1または2に記載の4-オキソイソホロンの製造法。

【請求項6】 前記無定形炭素好ましくは活性炭の量が、 β -イソホロン100重量部に対して0.002~100重量部である請求項1または2に記載の4-オキソイソホロンの製造法。

【請求項7】 前記酸化反応を0~200 $^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の4-オキソイソホロンの製造法。

【請求項8】 前記酸化反応を0.1~10MPaの圧力で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の4-オキソイソホロンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は β -イソホロンから4-オキソイソホロンを製造する方法に関するものである。4-オキソイソホロンはビタミンEの中間原料であるトリメチルヒドロキノンの原料や香料として有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、 β -イソホロンからの4-オキソイソホロンの製造については数種類の方法が知られている。第1の方法は、 β -イソホロンを硫酸中において重クロム酸塩により酸化するものである(フランス特許2300065号公報)。この方法は有害なクロム化合物を大量に使用するので環境汚染の点で好ましくない。第2の方法は、 β -イソホロンを塩基の存在下において、有機マンガニ錯体を触媒として酸素酸化するものである(特開平1-90150号公報、特開平1-93556

号公報、特開平1-175955号公報)。この方法において使用する有機マンガニ錯体は、アセチルオキソマンガニサレンやフタロシアニンマンガニ等であるため非常に高価であり、経済的に実施することは困難である。またこれら重金属触媒も廃棄に当たり環境を汚染するため好ましくない。第3の方法は、 β -イソホロンを塩基の存在下において、酢酸鉛やクロムアセチルアセトナートを触媒として酸素酸化するものである(特開昭50-148332号公報)。この方法も重金属触媒の廃棄における環境汚染の点で好ましくない。

【0003】第4の方法は、 β -イソホロンを塩基の存在下において、カーボンブラックを触媒として酸素酸化するものである(特開昭52-77034号公報)。この方法は触媒がカーボンブラックであるため、その廃棄については特に問題がなく、この点では好適な方法である。しかしながら、塩基として用いるトリエチルアミンが酸化を受けて消費され、酸化されたアミンはアミノキシドになり、これはさらに分解して低級アルデヒドや第二級アミン等を生成する。分解物である低級アルデヒドは、反応溶媒や原料と沸点が近く、したがって、蒸留による分離精製が困難であるため、これらの生成は好ましくない。また反応溶媒を循環再使用しなければこの方法は経済的に実用化が困難であるが、不純物としての上記分解物は循環再使用の間に系中に次第に蓄積されるため、最終的には再使用が困難になる。またこれらの不純物のために反応生成物が著しく着色するという欠点もある。さらに、この酸化反応においては、 β -イソホロンのメチル基が酸化され、その結果5,5-ジメチル-3-オキソ-1-シクロヘキセンカルバルデヒドが副生する。その沸点は目的物である4-オキソイソホロンの沸点と非常に近く、簡単な蒸留で4-オキソイソホロンと分離することは困難であるため、精製コストの増大を招く。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の方法における4-オキソイソホロンの選択率が低いという欠点を除き、かつ反応溶媒のリサイクルを容易にして、工業的に有利に、また廃触媒の処理上の問題等を生ずることなく、4-オキソイソホロンを安価に大量に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、 β -イソホロンを、無定形炭素好ましくは活性炭、および含窒素複素環式塩基の存在下において、酸素または酸素含有ガスを用いて酸化することを特徴とする4-オキソイソホロンの製造法に関するものである。本発明の第2は、次の工程(I)および(II)からなることを特徴とする4-オキソイソホロンの製造法に関するものである。

工程(I): β -イソホロンを、無定形炭素好ましくは

活性炭、および含窒素複素環式塩基の存在下において、反応溶媒中で分子状酸素または酸素含有ガスにより酸化し、4-オキシイソホロンを含む反応混合物を得る工程、

工程(II)：前記反応混合物から蒸留により4-オキシイソホロンおよび反応溶媒をそれぞれ回収し、回収した反応溶媒の少なくとも一部を前記工程(I)に循環する工程。本発明の第3は、本発明の第1または第2のいずれかにおいて、塩基がピリジンである4-オキシイソホロンの製造法に関する。本発明の第4は、本発明の第1または第2のいずれかにおいて、塩基の量が、 β -イソホロン100モルに対して0.1~1,000モルである4-オキシイソホロンの製造法に関する。本発明の第5は、本発明の第1または第2のいずれかにおいて、無定形炭素好ましくは活性炭の比表面積が、30~2,000 m^2/g である4-オキシイソホロンの製造法に関する。本発明の第6は、本発明の第1または第2のいずれかにおいて、無定形炭素好ましくは活性炭の量が、 β -イソホロン100重量部に対して0.002~100重量部である4-オキシイソホロンの製法に関する。本発明の第7は、本発明の第1または第2のいずれかにおいて、酸化反応を0~200℃の温度で行うことを特徴とする4-オキシイソホロンの製法に関する。本発明の第8は、本発明の第1または第2のいずれかにおいて、酸化反応を0.1~10MPaの圧力で行うことを特徴とする4-オキシイソホロンの製法に関する。

【0006】本発明の方法においては、無定形炭素および含窒素複素環式塩基として、例えば活性炭/ピリジンの組合せを用いた場合に、蒸留による分離が容易でない分解物である低級アルデヒドや、 β -イソホロンのアリル位のメチル基が酸化される結果としての化合物である5,5-ジメチル-3-オキソ-1-シクロヘキセンカルバルデヒドなどの副生物が反応溶媒に含まれることが少ない。したがって、蒸留により回収した反応溶媒の循環再使用が可能であり、工業的に有利な方法を提供する。また塩基の消費量が少ないことも利点の一つである。以下、本発明をさらに説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、触媒として無定型炭素を用いる。無定型炭素としては、カーボンブラックを使用することもできるが、好ましくは活性炭を用いる。活性炭の種類は特に制限はなく、ヤシ殻活性炭、石炭系活性炭、ピッチ系活性炭および木炭系活性炭のいずれでもよい。

【0008】活性炭の比表面積は30~2,000 m^2/g の範囲にあればよい。活性炭は比表面積が小さい場合もあることを考慮して、粒径は小さい方が好ましい。タイラー規格で200メッシュ程度の細かい粒径のものを使用することができる。しかしながら、固定床流通式の反応形式を採用する場合には、著しく小さい粒径の触媒で

は圧力損失が大きくなることがあるので、上記範囲内で適宜の粒径を選択することが好ましい。

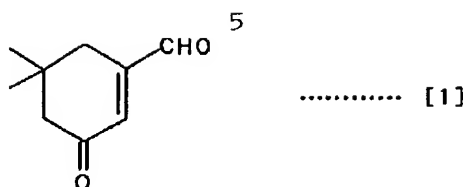
【0009】また活性炭の使用量は、 β -イソホロン100重量部に対して0.002~100重量部である。好ましくは1~50重量部、さらに好ましくは5~30重量部である。0.002重量部より少ない量では酸化反応は起こり難い。また100重量部より多い場合は、反応系内に固体の占める割合が大きくなり、特にバッチ式の反応系では取扱いが困難になる。

【0010】本発明においては、塩基として含窒素複素環式塩基を用いる。具体的な含窒素複素環式塩基としては、ピリジン、アミノピリジン、クロロピリジン、ジクロロピリジン、シアノピリジン、ジメチルアミノピリジン、ヒペリジノピリジン、ピリジンメタノール、プロピルピリジン、ピロリジノピリジン、2,6-ールチジン、3,5-ールチジン、2,4-ールチジン、2,5-ールチジン、3,4-ールチジン、2,4,6-コリジン、1,3-ジ(4-ヒペリジル)アロバン、ピコリン、ヒペコリン、ピリダジン、ピリミジン、ジクロロピリダジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)、ピラジン、メチルピラジン、ジメチルピラジン、シアノピラジン、ピラゾール、ジメチルピラゾール、メチルピラゾロン、ヒペラジン、メチルヒペラジン、ジメチルヒペラジン、モルホリン、キノリン、イソキノリン、テトラヒドロキノリン、イミダゾール、メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール、キナルジン、トリエチレンジアミン、ヒペリジン、メチルヒペリジン、ピロリジン、フェナントロリン、メラミン等が例示される。好ましくはピリジンを用いる。複素環式ではない含窒素塩基であるトリエチルアミン等の脂肪族アミンを用いた場合には、前記の通り、反応中にその大部分が酸化され、さらに分解して低級アルデヒドや第二級アミン等を生成し、その結果種々の問題が生ずるので好ましくない。これに対し、本発明においては、ほとんど酸化されることがないピリジン塩基として用いるため、このような問題は生じない。

【0011】さらに、本発明の酸化反応においては、 β -イソホロンのアリル位のメチル基が酸化される結果として5,5-ジメチル-3-オキソ-1-シクロヘキセンカルバルデヒド(下式〔1〕)が副生することがある。目的物の収率の点から、副生物が生成することは当然好ましくないが、さらにこの物質は沸点が4-オキシイソホロンと非常に近く、4-オキシイソホロンとの分離精製が困難である。

【0012】

【化1】



【0013】従来の塩基であるトリエチルアミンを使用する場合には、副生物として上記アルデヒドが生成する選択率は12%程度と大きいが、本発明において含窒素複素環式塩基であるピリジンを使用した場合には、約1%と著しく減少する。すなわち、塩基にピリジンを用いることにより、4-オキソイソホロン単離精製が容易になり、経済的に非常に有利である。またその結果、使用済みの反応溶媒を簡便に循環再使用することが可能になる。

【0014】含窒素複素環式塩基の量は、 β -イソホロン100モルに対して0.1~1,000モルを使用すればよい。好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モルである。0.1モルより少ない場合には酸化反応はほとんど起こらない。また1,000モルを超える量を加えても、特に効果は増大しないので不経済である。ただし溶媒を兼ねる目的で多量に用いることは差し支えない。

【0015】反応溶媒としては、アセトン、tert-ブチルベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、tert-アミルベンゼン、酢酸エチルなどのほか、塩基として使用する含窒素複素環式塩基、例えばピリジンを反応溶媒の一部または全部とすることもできる。

【0016】本発明においては、酸化剤として分子状酸素または分子状酸素含有ガスを用いる。分子状酸素含有ガス中の酸素濃度は0.1~100容量%の範囲であればよい。工業的には空気が好ましい。必要に応じて窒素等の不活性ガスや酸化反応器からの排ガスで希釈したり、純酸素を加えて酸素濃度を高くして使用することができる。

【0017】反応温度は0~200℃の範囲から選択する。好ましくは20~140℃、さらに好ましくは30~120℃である。温度が0℃より低いと、反応が進行し難く、非常に長い時間が必要になる。また200℃より高いと、 β -イソホロンが異性化してイソホロンになったり、多量の重合物が生成して4-オキソイソホロンの収率が低下するため好ましくない。

【0018】反応形式はバッチ式または連続流通式のいずれでもよい。工業的には、連続流通式が好ましい。この場合、固定床、移動床および流動床のいずれも採用することができる。

【0019】反応圧力は0.1~10MPaの範囲である。0.1MPa未満では反応の進行が遅い。また10MPaでは反応上の問題はないが、高圧であり反応器が大規模になるため経済的でない。好ましい反応圧力は

6

0.5~6MPaであり、さらに好ましくは0.6~4MPaである。この程度の圧力により、溶媒や反応物の揮発を大幅に減少させることができる。圧力を加えない場合には、酸素含有ガスの吹き込みによって内容物の揮発および同伴が起こるため損失が大きい。

【0020】反応終了後、反応混合物から蒸留により4-オキソイソホロンおよび反応溶媒をそれぞれ回収する。蒸留により、副生物の含有量が少ない反応溶媒を回収することができるので、反応溶剤の循環再使用が容易である。したがって、本発明においては、蒸留により回収した反応溶媒の少なくとも一部を、前記酸化の工程(I)に循環して使用する。工程(I)やその後の蒸留の工程(II)における損失等を考慮して、循環再使用する反応溶媒の量を適宜に決定する。初めの酸化工程で用いる反応溶媒の5~95重量%を回収溶剤とすることができる。

【0021】反応溶媒と共に回収される4-オキソイソホロンは、必要に応じて再蒸留、結晶化、再結晶、圧力晶析等の公知の精製工程により高純度の目的生成物として得ることができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。以下に記載の%は重量%を示す。

<実施例1> β -イソホロン50.0g、活性炭(クロマトグラフィー用ヤシ殻活性炭、85メッシュ;和光純薬工業(株)製)5.0g、ピリジン11.1gおよびアセトン63.3gを内容積200mlのオートクレーブに入れた。これを100℃に加熱し、攪拌しながら吹込管から空気を導入した。空気の流量は大気圧換算で400ml/min、内圧は3.0MPaになるように調整した。排ガスの酸素濃度を酸素計を用いて測定した。4時間反応後、室温に冷却し、過剰の空気を放出した。反応物をろ過して触媒を除去し、ろ液124gを得た。これをガスクロマトグラフィー(内標準:イソブチルベンゼン)により分析したところ、 β -イソホロンの転化率は99.8%、および4-オキソイソホロンの選択率は73.8%であった。結果を表1に示す。

(回収溶剤の分析)上記ろ液124gを蒸留して溶剤のアセトンを回収した。回収アセトン中には0.15%の不純物が含まれていたが、簡単な蒸留によりこの不純物を除去して、さらにアセトンの純度を向上させることは困難であった。

【0023】<実施例2>反応温度を60℃にした以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

(回収溶剤の分析)ろ液を蒸留して溶剤のアセトンを回収したが、回収アセトンの純度はほぼ100%であった。

【0024】<比較例1~7>実施例で用いたピリジンの代わりに表1に示す各種の塩基を用いて行なった。結果を表1に示す。

(回収溶剤の分析) 比較例1について、実施例と同様にしてろ液を蒸留し、アセトンを回収した。回収アセトンには0.93%の不純物が含まれていたが、簡単な蒸留で不純物を除去し、さらにアセトンの純度を向上させる*

*ことは困難であった。

【0025】

【表1】

		塩 基		温度 (°C)	時間 (h)	β -イソ ホロン 転化率 (%)	4-オキシ イソホロン 選択率 (%)	アルデ ヒド ⁽⁶⁾ 選択率 (%)	塩 基 回収率 (%)
		種 類	添加量 (モル) ⁽⁵⁾						
実 施 例	1	ピリジン	39	100	4	99.8	73.8	1.3	90.7
	2	ピリジン	39	60	4	36.1	67.9	1.9	95.8
比 較 例	1	TEA ⁽¹⁾	39	40	4	100.0	67.9	12.1	67.9
	2	TEA	39	30	1	48.7	60.2	11.9	76.2
	3	TEA	6.8	60	4	99.6	65.9	8.4	46.2
	4	TEA	2	60	4	90.8	75.0	4.7	4.8
	5	TPA ⁽²⁾	39	60	4	100.0	69.1	9.7	80.8
	6	TBA ⁽³⁾	39	60	4	99.2	65.9	8.8	75.8
	7	BMA ⁽⁴⁾	6.8	60	4	99.3	71.3	4.3	42.4

注 (1) TEA: トリエチルアミン

(2) TPA: トリー-n-プロピルアミン

(3) TBA: トリー-n-ブチルアミン

(4) BMA: ベンジルジメチルアミン

(5) モル: β -イソホロン100モルに対する値

(6) アルデヒド: 5,5-ジメチル-3-オキソ-1-シクロヘキセン
カルバルデヒド (式 (I))

【0026】

【発明の効果】本発明により、安価な原料から簡単な反応工程によって、有機合成の中間体として有用な4-オキシイソホロンを経済的に高収率で製造することが可能となった。またこの方法による塩基の消費量は少ない。特に本発明の方法においては、蒸留による分離が容易でない分解物である低級アルデヒドや、 β -イソホロンの※

30※アリル位のメチル基が酸化される結果としての化合物で

ある5,5-ジメチル-3-オキソ-1-シクロヘキセンカルバルデヒドなどの副生物が反応溶媒に含まれることが少ない。したがって、蒸留により回収した反応溶媒の循環再使用が可能であり、工業的に有利な方法を提供する。